


Solid supported noble metal catalyst and its preparing method**Publication number:** CN1425499**Publication date:** 2003-06-25**Inventor:** XIN QIN (CN); ZHOU ZHENHUA (CN); ZHOU WEIJIANG (CN)**Applicant:** DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST (CN)**Classification:****- International:** **B01J23/38; B01J37/03; B01J23/38; B01J37/00;** (IPC1-7): B01J23/38; B01J37/03**- European:****Application number:** CN20011044123 20011211**Priority number(s):** CN20011044123 20011211**Also published as:** CN1226086C ((**Report a data error he****Abstract of CN1425499**

The supported noble metal catalyst has any one of Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Ag, Cu and Ni as the active component; and any one of active carbon, graphite, carbon nanotube, Al₂O₃, SiO₂, molecular sieve, MgO and TiO₂ as the carrier. Its active component accounts for 0.1-90 % and metal particle size of 0.5-4 nm. The preparation process includes dispersing the active component, hydroxide or carbonate of alkali metal or alkali earth metal and carrier in solvent separately; mixing in certain proportion, heating the solution, adding nitric acid, sulfuric acid, hydrochloric acid, oxalic acid or acetic acid as precipitation promoter; and stoving. The catalyst is used as catalyst for fuel cell and makes the fuel cell possess high performance.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(12)

3/5

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/38

B01J 37/03



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01144123.2

[43] 公开日 2003 年 6 月 25 日

[11] 公开号 CN 1425499A

[22] 申请日 2001.12.11 [21] 申请号 01144123.2

[71] 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

[72] 发明人 辛 勤 周振华 周卫江 孙公权

李文震 王素力

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

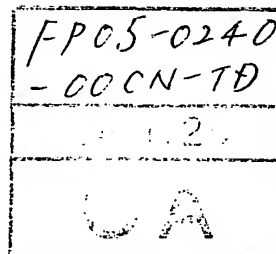
代理人 汪惠民

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一种担载型贵金属催化剂及其制备方法

[57] 摘要

一种担载型贵金属催化剂, 活性组份为 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Au、Ag、Cu 或 Ni 的任意一种, 载体为活性炭、石墨炭、纳米炭管、 Al_2O_3 、 SiO_2 、分子筛、MgO 或 TiO_2 的任意一种, 其中活性组份的含量为 0.1—90%, 该催化剂的金属粒径为 0.5—6nm。其制备过程为: 将活性组份、碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐以及载体分别分散于溶剂中, 按比例混合, 加热溶液, 加入硝酸、硫酸、盐酸、草酸或醋酸作促沉降剂, 烘干。该催化剂用作燃料电池催化剂, 性能优于使用同型商品催化剂的电池。该方法环境友好, 工艺简单, 流程短, 耗时少, 收率高, 降低了催化剂生产成本。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1、一种担载型贵金属催化剂，活性组份为 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、
5 Au、Ag、Cu 或 Ni 的任意一种，载体为活性炭、石墨炭、纳米炭管、 Al_2O_3 、 SiO_2 、分子筛、MgO 或 TiO_2 的任意一种，其中活性组份的含量为 0.1-90%，
其特征在于，该催化剂的金属粒径为 0.5-6nm。

2、如权利要求 1 所述的担载型贵金属催化剂，其特征在于，活性组份的含量为 5-60%。

10 3、一种制备权利要求 1 所述的担载型贵金属催化剂的方法，其制备过程如下：

(1) 将活性组份、碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐以及载体分别溶解于分散剂中，其三种溶液的浓度分别为：

贵金属盐溶液浓度为 0.1-100 mg/ml；

15 碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐溶液浓度为 0.1-10 mol/L；

载体悬浮液浓度 0.1-1000g/L；

(2) 将上述三种溶液按 1:0.01-1:0.5-3 体积比混合，并使 pH 为 6-14；

(3) 加热步骤 (2) 制备的溶液，保持温度 60-250℃，时间 15-600 分钟；

20 (4) 加入浓度为 0.1-10mol/L 的酸作促沉降剂，使混合溶液体系 pH 为 1-8，搅拌 30 分钟，过滤，用去离子水反复洗至无 Cl^- ，烘干，保持温度在 40-200℃，保持时间 30-1800 分钟；

所述分散剂为 C_2 - C_8 一元醇、二元醇、三元醇中的一种或混合溶液或与水混合组成的溶剂。

25 4、如权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 按以下步骤进行：

将活性组份溶解于分散剂中；

用碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐溶液将其 pH 调至 6-14，加入载体；

30 然后再进行步骤 (3) 和 (4)。

5、如权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述酸为硝酸、硫酸、盐酸、草酸或醋酸。

一种担载型贵金属催化剂及其制备方法

5

技术领域

本发明涉及一种担载型贵金属催化剂以及该催化剂的制备方法。

背景技术

10 担载型贵金属催化剂已被广泛应用作燃料电池电极催化剂，加氢、脱氢反应及少数的氧化反应催化剂。由于铂的价格昂贵、资源匮乏。所以必须采取适当的制备方法和工艺条件来减少铂金属颗粒尺寸，增大铂在炭上的分散度，提高催化剂的活性和利用率，尤其是对于高载量的担载型贵金属催化剂。

15 近些年来，国内外许多研究人员已尝试多种方法制备担载型贵金属催化剂：

文献[1](Henry G. Petrow, US 3992331)介绍了一种制备高分散度的活性炭担载铂催化剂的方法。该方法先将氯铂酸制备成亚硫酸铂钠 ($\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$)，而后通过离子交换，将亚硫酸铂钠中的钠离子交换成
20 氢离子，于空气中加热煮沸，释放多余的亚硫酸根离子，最后在一定温度下干燥制得铂的黑色胶体，该胶体可再次分散到水或者其他溶剂中，从而很容易担载到各类载体上。利用该方法可以制得 1.5—2.5 纳米的铂催化剂，同时该方法由于利用亚硫酸根将氯离子置换掉，因此，可以有效地避免催化剂中微量氯离子引起催化活性的降低。该方法的不足之处
25 是制备成本高，工艺流程复杂，过程不易控制。

文献[2](M. Watanabe, J. Electroanal. Chem. 229(1987) 395)中制备催化剂的方法是先先将氯铂酸钠制成亚硫酸铂钠，但不同于文献[1]的是该方法没有将亚硫酸铂钠单独分离出来，而是直接加入过量的双氧水将其氧化分解，形成一种稳定的氧化铂胶体，然后向该胶体中滴加钨的化合物如三
30 氯化钨等，迅速分解多余的双氧水，同时生成的氧化钨与铂的氧化物结

合成铂钌氧化物团簇，通过 pH 的调节，将它们沉积到活性炭等载体上，通过氢气将其中的铂还原成金属态。利用该方法制备的催化剂是一种以氧化钌为核心，铂位于其表面的金属团簇。

文献[3](A.K.Shukla, J. Appl. Electrochem.29(1999)129)中制备催化剂的方法首先是首先分别将铂和钌的氯化物全部转化成为亚硫酸络合物，即亚硫酸铂钠和亚硫酸钌钠($\text{Na}_6[\text{Ru}(\text{SO}_3)_4]$)，并且将其分离出来，然后将其混合，用双氧水氧化分解成混合氧化物胶体，再担载到活性炭上，或者如文献[2]中先用双氧水将亚硫酸铂钠氧化分解，然后加入亚硫酸钌钠分解掉多余的双氧水，同时亚硫酸钌钠转变成氧化钌，通过 pH 的调变使两种氧化物共同沉淀到活性炭上，最后加入甲酸或通入氢气还原而制得。

上述两种方法不是采用先制得金属胶体再分散的方法制得，但先用成本高的双氧水氧化亚硫酸铂钠后再用氢气或刺激性的甲酸还原氧化铂，不仅工艺流程复杂，成本较高，在一定程度上还造成环境污染。

文献[4](H.Bönnemann, Angew. Chem.Int. Ed. Engl.30(1991)1312)和文献[5](H.Bönnemann, US 5641723)采用 $\text{NR}_4\text{BR}_3\text{H}$ 在四氢呋喃(THF)中还原金属盐，制备了多种季胺盐保护的粒径分布范围很窄的纳米级金属胶体。其中 Rh 胶体的制备按下述方法进行：2.79 克的 RhCl_3 溶于 500 毫升四氢呋喃，加入到 100 毫升的 $0.4\text{mol/LN}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{BEt}_3\text{H}$ 四氢呋喃溶液，溶解完全后，室温下通入惰性气体搅拌 15 小时，在 40°C ， 10^{-3} 毫巴下干燥制得 Rh 胶体，然后将已制好的 Rh 胶体溶于四氢呋喃后缓慢加入分散于四氢呋喃的含钛的活性炭中，最后制得含钛 0.2wt%，含 Rh 10wt% 的催化剂。

上述两种方法在无水无氧条件下操作，使用大量的毒性有机溶剂，并产生大量的副产废料，不是一个环境友好的工艺过程。

文献[6](H.E.Van Dam, J. Catal., 131(1991)335)介绍了甲醛还原法制备炭载铂催化剂。将氯铂酸水溶液加入通过不同的方法预处理的 Norit ROX 0.8 活性炭中，室温下缓慢搅拌，浸渍 5 天至吸附平衡，滤去溶液，于 95°C 密闭容器中水热处理，最后加入甲醛还原制得含铂 5wt% 炭载铂催化剂，其分散度约为 60%。该方法不足之处是需使用甲醛作还原剂，而甲醛对人体危害很大。

发明内容

本发明的目的在于提供一种担载型贵金属催化剂，该催化剂粒径小且分布均匀，具有良好的分散度。

5 本发明的又一目的在于提供一种制备担载型贵金属催化剂的方法，该方法成本低廉，环境友好，工艺流程简单，过程易于控制。

为实现上述目的，本发明提供的一种担载型贵金属催化剂活性组份为 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Au、Ag、Cu 或 Ni，载体为活性炭、石墨炭、
10 纳米炭管、 Al_2O_3 、 SiO_2 、分子筛、MgO 或 TiO_2 ，该催化剂的金属粒径为 0.5-6nm。其中活性组份的含量为 0.1-90%，推荐为 5-60%。

本发明提供的一种制备担载型贵金属催化剂的方法，其制备过程如下：

(1) 将活性组份、碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐以及载体分别分散于溶剂中，其三种溶液的浓度分别为：

15 贵金属盐溶液浓度为 0.1-100 mg/ml；

碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐溶液浓度为 0.1-10 mol/L；

载体悬浮液浓度 0.1-1000g/L；

(2) 再将这三种溶液按 1:0.01-1:0.5-3 体积比混合，溶液的 pH 为 6-
14；

20 (3) 加热步骤 (2) 制备的溶液，保持温度 60-250℃，时间 15-600 分钟；

(4) 在上述混合溶液中加入浓度为 0.1-10mol/L 的硝酸、硫酸、盐酸、草酸或醋酸作促沉降剂，使混合溶液体系 pH 为 1-8，搅拌 30 分钟，过滤，用去离子水反复洗至无 Cl^- ，烘干，保持温度在 40-200℃，保持时
25 间 30-1800 分钟；

所述活性组份为 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Au、Ag、Cu、Ni 的硝酸盐、卤化物中的一种，

所述分散剂为 C_2 - C_8 一元醇、二元醇、三元醇中的一种或混合溶液或与水混合组成的溶剂。

30 上述步骤 (1) 也可以按以下步骤进行：

将活性组份溶解于分散剂中；

用碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐溶液将其 pH 调至 6-14，加入载体；

然后再进行步骤（3）和（4）。

5 本发明具有如下效果：

1、改变分散体系中溶剂的组成，在不使用任何表面活性剂的情况下，使较高担载量的炭载贵金属催化剂粒径小至 0.5-6nm 且分布均匀，提高了贵金属的利用率。

10 2、采用温和且环境友好的还原剂还原贵金属离子，避免了常用还原剂使用对环境造成的不良影响。

3、通过对活性炭表面载体的处理，加强了金属与载体之间的相互作用，避免了催化剂使用过程中的粒径的增长。

4、通过改变分散体系中溶剂的组成，促使亲水性较弱的载体得到良好的浸润。

15 5、使用该方法制备担载型贵金属催化剂，工艺简单，流程短，耗时少，回收率高，大降低了催化剂生产成本。

6、用该方法制得的催化剂用作燃料电池催化剂，性能优于使用同型商品催化剂的电池。

20 附图说明

下面通过实施例并结合附图对本发明作详述描述，其中：

图 1 为本发明含铂量 20wt%炭担载铂催化剂透射电镜图；

图 2 为本发明含铂量 40wt%炭担载铂催化剂透射电镜图；

图 3 为本发明含钨量 10wt%炭担载钨催化剂透射电镜图；

25 图 4 为本发明含铂量 10wt%纳米炭管载铂催化剂透射电镜图。

具体实施方式

实施例 1：将 1 克氯铂酸六水合物溶于 100 毫升乙醇、300 毫升乙二醇及 100 毫升水组成的混合溶剂中，搅拌均匀，加入 0.25mol/L NaOH 水溶液 50 毫升，在保护性气氛下加热至 250 °C，保持 30 分钟，加入分散

30

于水中 Black Pearls 炭 3.4 克, 降至室温后, 加入促沉降剂, 搅拌 30 分钟, 过滤, 水洗, 80℃干燥 6 小时, 得含铂量为 10% 的炭载铂催化剂 3.8 克。

5 实施例 2: 将 1 克的三氯化钨三水合物溶于 100 毫升乙醇、300 毫升乙二醇及 100 毫升水组成的混合溶剂中, 搅拌均匀, 再加入 0.25mol/L NaOH 水溶液 50 毫升, 然后在保护性气氛下加热至 180 °C, 保持 30 分钟, 加入分散于水中的 XC-72R 炭 3.4 克, 降至室温后, 加入促沉降剂, 搅拌 30 分钟, 过滤, 水洗, 80℃干燥 6 小时, 得含钨量为 10% 的炭载钨催化剂 3.7 克。

10 实施例 3: 将 1 克的三氯化铈三水合物溶于 250 毫升乙二醇及 250 毫升水组成的混合溶剂中, 搅拌均匀, 加入 0.25mol/L NaOH 水溶液 25 毫升, 然后在保护性气氛下加热至 120 °C, 保持 30 分钟, 加入分散于水中的椰子壳炭 3.6 克, 降至室温后, 加入促沉降剂, 搅拌 30 分钟, 过滤, 水洗, 80℃干燥 6 小时, 得含铈量为 10% 的炭载铈催化剂 3.9 克。

15 实施例 4: 将 1 克的二氯化钡溶于 100 毫升丙三醇、300 毫升乙二醇及 100 毫升水组成的混合溶剂中, 搅拌均匀, 加入 0.25mol/L NaOH 水溶液 10 毫升, 在保护性气氛下加热至 200 °C, 保持 30 分钟, 加入分散于水中的杏仁炭 5.6 克, 降至室温后, 加入促沉降剂, 搅拌 30 分钟, 过滤, 水洗, 80℃干燥 6 小时, 得含钡量为 10% 的炭载钡催化剂 5.9 克。

20 实施例 5: 将 1 克的氯铱酸溶于 100 毫升丙三醇和 900 毫升水组成的混合溶剂中, 搅拌均匀, 加入 1mol/L NaOH 乙二醇溶液 20 毫升, 加入 370 克的 ZSM-5 分子筛, 在保护性气氛下加热至 60℃, 搅拌下保持 10 小时, 降至室温后, 过滤, 水洗, 120℃干燥 6 小时, 得含铱量为 0.1% 的 ZSM-5 担载的 Ir 催化剂 363.1 克。

25 实施例 6: 将 0.5 克的四氧化钨溶于 50 毫升丙三醇和 450 毫升水组成的混合溶剂中, 搅拌均匀, 加入 1mol/L NaOH 乙二醇溶液 20 毫升, 加入 7.1 克的活性炭纤维, 在保护性气氛下加热至 80℃, 搅拌下保持 10 小时, 降至室温后, 过滤, 水洗, 120℃干燥 6 小时, 得含钨量为 0.1% 的活性炭纤维担载的钨催化剂 7.2 克。

30 实施例 7: 将 1 克的氯金酸溶于 100 毫升叔丁醇和 400 毫升水组成的

混合溶剂中,搅拌均匀,加入 0.5mol/L NaOH 水溶液 5 毫升,加入 9.1 克的二氧化钛(锐钛矿),在保护性气氛下,加热至 250℃保持 30 分钟,而后降到 120℃保持 3 小时,降至室温后,过滤,水洗,120℃干燥 6 小时,得含金量 5%的二氧化钛载金催化剂 9.1 克。

5 实施例 8: 在 20 毫升 0.5mol/L 的硝酸银水溶液中,加入 5 毫升的异辛醇,搅拌均匀,加入 0.25mol/L NaOH 水溶液 1 毫升,加入 12.4 克的二氧化硅,在保护性气氛下,加热至 250℃保持 15 分钟,迅速降至室温后,过滤,水洗,120℃干燥 6 小时,得含银量 8%的二氧化硅载银催化剂 12.3 克。

10 实施例 9: 在 50 毫升 1mol/L 的硝酸铜水溶液中,加入 30 毫升的异丙醇,搅拌均匀,加入 0.25mol/L NaOH 水溶液 2 毫升,加入 23.3 克的氧化镁,在保护性气氛下,加热至 250℃保持 30 分钟,而后降到 120℃保持 3 小时,降至室温后,过滤,水洗,120℃干燥 6 小时,得含铜量 12%的氧化镁载铜催化剂 26.0 克。

15 实施例 10: 在 50 毫升 1mol/L 的硝酸镍水溶液中,加入 20 毫升的丙三醇,搅拌均匀,加入 0.25mol/L NaOH 水溶液 2 毫升,加入 21.5 克的 γ - Al_2O_3 ,在保护性气氛下,加热至 250℃保持 30 分钟,而后降到 120℃保持 3 小时,降至室温后,过滤,水洗,120℃干燥 6 小时,得含镍量 12%的氧化铝载镍催化剂 23.9 克。

20 实施例 11: 按照例 1 的制备方法,用 Norit ROX0.8 炭 3.0 克作为载体,2 克的氯铂酸六水合物作原料,制得含铂量 20wt%的炭载铂催化剂 3.7 克。

实施例 12: 按照例 1 的制备方法,用杏仁炭 3.0 克作载体,2 克的金属铂溶于王水制得氯铂酸作原料,制得含铂量 40wt%炭载铂催化剂 4.9 克。

25 实施例 13: 按照例 1 的制备方法,用石墨炭 2.0 克作载体,3 克的金属铂溶于王水制得氯铂酸作原料,制得含铂量 60wt%炭载铂催化剂 4.9 克。

实施例 14: 按照例 1 的制备方法,用石油胶炭 0.5 克作载体,4.5 克的金属铂溶于王水制得氯铂酸作原料,制得含铂量 90%炭载铂催化剂 4.9

克。

实施例 15：按照例 1 的制备方法，以纳米炭管 180 毫克作载体，54 毫克氯铂酸六水化合物作原料制得含铂量 10wt% 纳米炭管载铂催化剂 195 毫克。

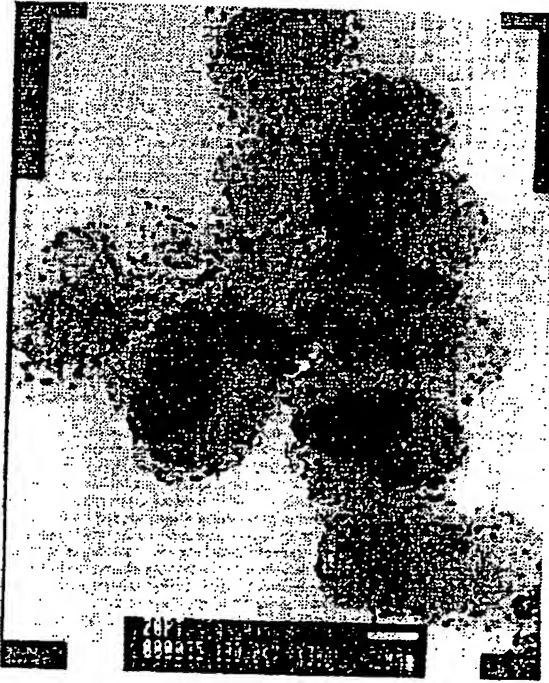


图 1

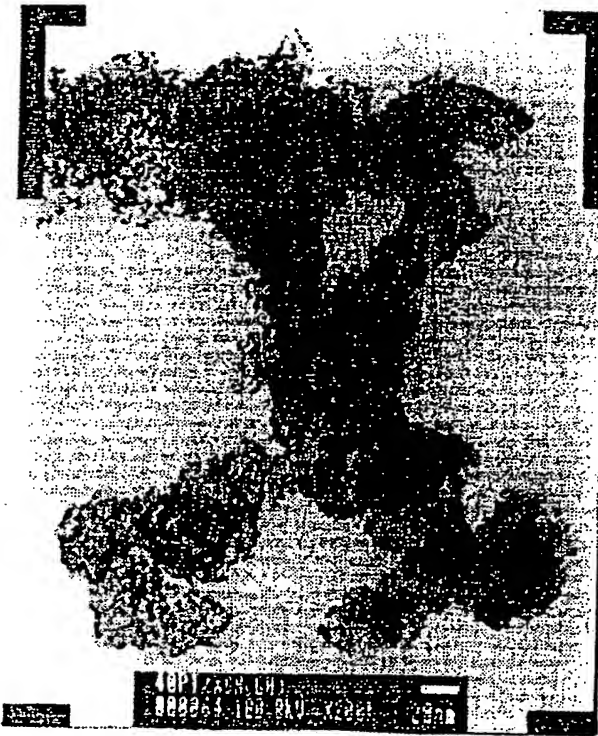


图 2



图 3



图 4